

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07076778 A

(43) Date of publication of application: 20.03.95

(51) Int. Cl

C23C 16/40

C23C 16/44

H01B 3/00

H01G 4/33

H01G 4/10

H01G 4/12

H01L 41/24

(21) Application number: 05223138

(71) Applicant: SHARP CORP

(22) Date of filing: 08.09.93

(72) Inventor: ONISHI SHIGEO

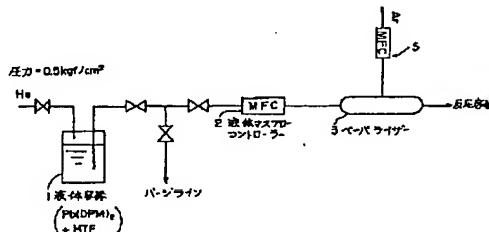
(54) PRODUCTION OF FERROELECTRIC THIN FILM

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a process for production of the ferroelectric thin film capable of increasing residual polarization and improving the performance of a nonvolatile memory.

CONSTITUTION: Dibivalloyl metanate lead  $[Pb(DPM)_2]$  which is a solid raw material is dissolved in a THF soln. in a liquid vessel 1. This THF soln. dissolved with  $Pb(DPM)_2$  is evaporated by a vaporizer 3 to generate gaseous Pb raw material. This gaseous Pb raw material is introduced into a reaction vessel to form a PZT thin film. As a result, the gaseous raw material of the Pb system is stably supplied by using the solid material as the Pb raw material. The controllability of the compsn. ratios of the PZT film is thus improved.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-76778

(43)公開日 平成7年(1995)3月20日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 23 C 16/40  
16/44  
H 01 B 3/00

識別記号 序内整理番号  
A F 9059-5G  
9174-5E  
9174-5E

F I

技術表示箇所

H 01 G 4/06 102  
4/10

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-223138

(22)出願日 平成5年(1993)9月8日

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 大西 茂夫

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ヤープ株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葦 (外1名)

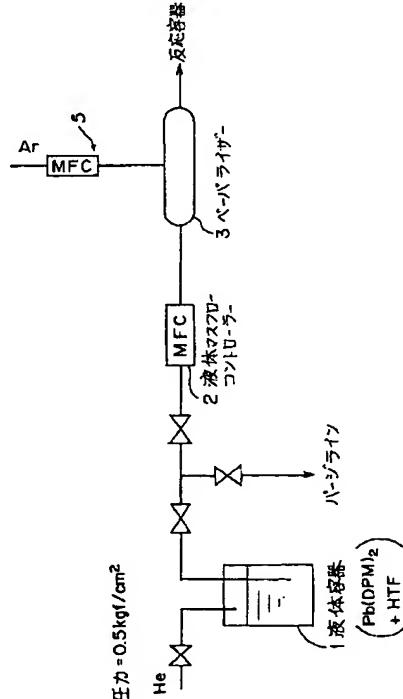
(54)【発明の名称】 強誘電体薄膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 残留分極の増大を図ることができ、不揮発性メモリの性能向上を図ることができる強誘電体薄膜の製造方法を提供する。

【構成】 固体原料であるジビバロイルメタナート鉛 [Pb(DPM)<sub>2</sub>] を、液体容器1内でT H F 溶液に溶かし、Pb(DPM)<sub>2</sub>を溶かしたT H F 溶液をベーパライザー3で気化させて、Pb系原料ガスを発生させ、このPb系原料ガスを反応容器に導入して、P Z T 薄膜を形成する。

【効果】 Pb系原料として固体材料を用いて、Pb系の原料ガスを安定に供給することができ、P Z T 膜の組成比の制御性を向上させることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極が形成された半導体基板の上に、CVD法によって、Pb, Zr, Tiを含む3成分系複合ペロブスカイト酸化物で構成された強誘電体薄膜であるPZT薄膜を形成する強誘電体薄膜の製造方法であって、固体原料であるジビパロイルメタナート鉛[Pb(DPM)<sub>2</sub>]を、酸素、窒素を含む低分子有機化合物溶液に溶かし、

上記ジビパロイルメタナート鉛[Pb(DPM)<sub>2</sub>]を溶かした上記低分子有機化合物を気化させて、Pb系原料ガスを発生させ、

上記Pb系原料ガスを反応容器に導入して、上記PZT薄膜を形成することを特徴とする強誘電体薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、CVD法を用いて、ペロブスカイト型酸化物で構成された強誘電体薄膜を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、強誘電体材料の高い誘電率を利用した高集積度DRAMや、強誘電体材料のヒステリシス特性を応用した不揮発性RAMの開発が盛んになってい。これらの強誘電体デバイスのキャパシタ絶縁膜材料としては、現在のところ3成分系複合ペロブスカイト酸化物であるPb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>いわゆるPZTが最も広く用いられている。このPZTは、非常に高い誘電率と良好なヒステリシス特性を有することで知られている。

【0003】 このPZTを実デバイスへ応用するにあたって、つまり、PZTを誘電体かつ絶縁膜とするキャパシタを作製するに当たって、まず、キャパシタの電極を形成することが必要である。電極材料としては、通常、PZTとの整合性が良い白金が用いられ、スパッタ法を用いて半導体基板の上に、白金からなる下部電極を形成する。PZT薄膜の形成方法としては、ゾルゲル法、スパッタ法、CVD法などがあげられるが、組成の制御性や段差被覆性、均一性の面でCVD法が最も優れた成膜方法である。

【0004】 図7に、有機金属錯体原料を用いたCVD装置であるMOCVD装置を示す。このMOCVD装置は、CVD原料としてのPbの原料として、固体原料であるジビパロイルメタナート鉛[Pb(DPM)<sub>2</sub>]を用いる。

【0005】 Pbを含む供給原料としては、Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>等の液体原料が挙げられるが、蒸気圧が高く(78°C/10mmHg)、かつ、毒性に問題がある。したがって、上記Pbを含む供給原料としては、固体原料であるジビパロイルメタナート鉛[Pb(DPM)<sub>2</sub>]が良く使用される。

【0006】 また、Zrの原料として液体原料であるZr

(t-OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を用い、Tiの原料として液体原料であるTi(i-OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を用いる。

【0007】 上記MOCVD装置は、図8に示す原料容器を用いている。図8(A)は原料容器の上面図であり、図8(B)は原料容器の側面図である。上記原料容器は、図7に示す3つの恒温槽に、それぞれ、配置され、上記恒温槽内で一定温度に保たれる。そして、上記3つの原料容器には、それぞれ、上記Pb(DPM)<sub>2</sub>、上記Zr(t-OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、上記Ti(i-OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を25gずつ導入する。

【0008】 上記原料容器にマスフローコントローラーMFCを経由してArガスを送り込むことによって、上記各原料はバーリングされ、強制的に蒸発させられる。また、上記原料容器の出口側に取り付けられたニードルバルブ61, 61, 61を調節することによって、上記各原料容器の圧力を調整でき、原料の蒸気圧を調整することができる。

【0009】 また、各原料供給ライン63, 63, 63は、バイパスライン65, 65, 65を有している。

【0010】 上記各原料は、上記各原料供給ライン63, 63, 63を経て、ガス混合器66内に導入され、ガス混合器66内で混合される。そして、上記混合された各原料は、石英製の反応室67に供給され、上記反応室67の中で酸素と混合される。

【0011】 ところで、上記恒温槽62内の原料容器から出た上記各原料ガスが流れる経路は、配管内で原料が析出するのを防ぐために、恒温槽62の温度よりは高く、かつ、原料の分解温度より低い温度にヒーターで加熱されている。反応室67は、真空ポンプ68により5Torr程度の圧力に保たれており、有害なPbを除去するために除害槽69を通して排気される。

【0012】 なお、上記CVD装置は、反応室67を経由せずに原料を排出するためのペントライン70を有し、反応室67とペントライン70を切り替えるためのバルブ71, 72を有している。

【0013】 次に、上記CVD装置を用いて、図4に示す構造の強誘電体キャパシタを形成する方法を説明する。

【0014】 まず、Si基板31を反応室67に導入する前に、Si基板31の表面を熱酸化させた膜厚200ÅのSiO<sub>2</sub>膜32の上に、マグネットロンスパッタにより、Ti膜33とPt膜35を、それぞれ300Åおよび2000Åだけ堆積させて、下部電極を形成する。Pt膜35とSiO<sub>2</sub>膜32との間にTi膜33を挿入しているのは、Pt膜35はTi膜33に対して密着性が良いからである。

【0015】 次に、上記下部電極が形成された半導体基板を、上記CVD装置の反応室67内に導入し、真空引きを行い、電気ヒーターによって上記半導体基板を、600°C前後まで加熱する。

【0016】つぎに、上記半導体基板が目的の温度に達した後、上記反応室67内に、酸素を流量800sccmで供給し、反応室67内の圧力を5Torrに調整する。sccmとは、標準状態下における流量単位cm<sup>3</sup>/分である。また、Pb, Zr, Tiの各原料は、恒温槽62, 62, 62内で、それぞれ120°C, 40°C, 40°Cに保つておく。

【0017】次に、3系統の原料供給ライン63, 63, 63のバイパスライン65側に、Arキャリアガスを、Pb, Zr, Tiについて、それぞれ200sccm, 100sccm, 100sccmずつ供給する。

【0018】このとき、Zr系原料を供給する原料供給ラインおよびTi系原料を供給する原料供給ラインについては、ニードルバルブ61を調整することによって、Zr系原料の原料容器およびTi系原料の原料容器の圧力を約300Torrに調整する。また、Pb(DPM)<sub>2</sub>は固体原料であるので、Pb(DPM)<sub>2</sub>系の原料供給ラインについては、ニードルバルブ61は常に開放しておく。

【0019】つぎに、Arキャリアガスの導入経路を、バイパスライン65から原料容器側ライン64に切り替<sup>10</sup>\*

\*えて、バーリングを開始する。この開始から数分間の間は、上記原料の供給圧力を安定させるために、そのまま、上記原料容器から出た原料をペントライン70に流して原料を排出する。そして、恒温槽62内の原料容器の圧力が安定した後に、バルブ71を閉じ、バルブ72を開いて、各原料供給ライン63からの原料ガスの供給路をペントライン側から反応室67側に切り替えて、反応室67内への原料の供給を開始する。

【0020】すると、あらかじめ、上記反応室67内に導入されて、600°C前後に加熱された上記半導体基板の下部電極上に、PZT膜36の成長が開始される。

【0021】上記PZT膜36を3000Å程度に堆積させた後に、上記原料の供給路をペントライン側に切り替えて成膜を終了する。そして、電気ヒーターを徐々に降温せながら上記半導体基板を十分に冷却してから、反応室67を大気に解放して、上記半導体基板を取り出す。上記製造工程における各条件を、表1に示す。尚、上記PZT膜の成長速度は、25Å/分程度である。

【表1】

項目	条件
基板温度	625°C
成膜圧力	27Torr
Arキャリアガス流量(Pb(DPM) <sub>2</sub> 供給系)	200sccm
Arキャリアガス流量(Zr(t-O <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> 供給系)	100sccm
Arキャリアガス流量(Ti(i-O <sub>2</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> 供給系)	100sccm
O <sub>2</sub> ガス流量	800sccm
PZT膜成長時間	2時間

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記従来例のように、Pb系原料として固体材料を用いた場合は、Pb系原料の供給が難しいという問題がある。即ち、Pb系原料として固体材料を用いた場合、通常のバーリング方式では、Pb系原料をガス化して供給の再現性を得ることが困難であり、安定した供給が困難であるという問題がある。

【0022】また、上記Pb系の固体材料は、比較的蒸気圧が低い(79°C/1mmHg)ので、原料供給系の温度を高くする必要があり、原料の分解が促進される。その結果、原料供給に再現性がなくなり、原料供給が安定せず、PZT膜中のPb含有量がばらつく。すると、Pb組成比が化学量論組成からずれることになり、ペロブスカイト型構造のPZT膜を得ることができなくなり、分極特性が劣化するという問題がある。

【0023】上記問題点について、図9と図5を参照して更に詳しく説明する。図5に、PZT膜中におけるP

b/(Ti+Zr)組成比とPt/PZT/Pt構造におけるキャパシターの残留分極を示す。この残留分極は、図6に示すヒステリシス特性において、印加電圧を除去しても残る残留分極電荷量に相当し、不揮発性メモリの性能を表している。図5を参照すればわかるように、比較的安定な残留分極率を得るには、Pb/(Ti+Zr)組成比を0.9~1.1の範囲に制御する必要がある。

【0024】一方、図9は上記従来例におけるPZT膜36のデポジション時間(成膜時間)と膜中のPb含有量との関係を示す。デポジション時間の増加と共にPbの供給量が徐々に低下していることがわかる。初期のPb含有量は53%であるが、40時間後には約32%に低減している。Pb原料の消費量は1時間当たり0.2g程度であるので、成膜開始の40時間後において、原料は十分に残っている。

【0025】このように、上記従来例では、原料が十分50に残っているにもかかわらず、Pb含有量の低下が著し

いから、上述した  $Pb/(Ti + Zr)$  組成比を  $0.9 \sim 1.1$  の範囲に制御することは困難なことになる。

【0026】そこで、本発明の目的は、  $Pb$  系原料として固体材料を用いて、  $Pb$  系の原料ガスを安定に供給することができ、  $PZT$  膜の組成比の制御性を向上させることができ、残留分極の増大を図ることができ、不揮発性メモリの性能向上を図ることができる強誘電体薄膜の製造方法を提供することにある。

#### 【0027】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の強誘電体薄膜の製造方法は、電極が形成された半導体基板の上に、 CVD 法によって、  $Pb$ ,  $Zr$ ,  $Ti$  を含む 3 成分系複合ペロブスカイト酸化物で構成された強誘電体薄膜である  $PZT$  薄膜を形成する強誘電体薄膜の製造方法であって、固体原料であるジビバロイルメタナート鉛 [ $Pb(DPM)_2$ ] を、酸素、窒素を含む低分子有機化合物溶液に溶かし、上記ジビバロイルメタナート鉛 [ $Pb(DPM)_2$ ] を溶かした上記低分子有機化合物を気化させて、  $Pb$  系原料ガスを発生させ、上記  $Pb$  系原料ガスを反応容器に導入して、上記  $PZT$  薄膜を形成することを特徴としている。

#### 【0028】

【作用】固体原料である上記  $Pb(DPM)_2$  を上記低分子有機化合物溶液に溶かす。この低分子有機化合物溶液として、酸素と窒素を含んだ有機化合物すなわちアルコール類、ケトン類、ジケトン類、エーテル類、エステル類、アミン類が挙げられる。上記低分子有機化合物溶液として代表的なものを、図 3(B) に示す。図 3(B) において、各化合物溶液の沸点は、  $50 \sim 150$  °C の温度範囲内にあるから、 CVD 工程において安定に気化させることができる。

【0029】上記  $Pb(DPM)_2$  を溶かした溶液を、例えば液体マスフローコントローラーにより流量制御して、上記溶液を、ある一定の割合で、一定温度に保持した気化器に導入する。そして、上記溶液は、上記気化器の中で安定に気化され、気化した蒸気すなわち  $Pb$  系原料ガスは、反応容器内に安定に導入される。

【0030】また、上記  $Pb(DPM)_2$  を溶かした液体の供給量をマスフローコントローラーで制御している場合には、原料供給の安定性が向上する。結果として、  $PZT$  膜中の  $Pb$  含有量が向上し、安定な結晶性、分極特性が得られる。

#### 【0031】

【実施例】以下、この発明を図示の実施例により詳細に説明する。

【0032】この発明の実施例に用いる CVD 装置は、図 7 に一点鎖線で囲んだ  $Pb$  系原料の供給系の部分のみが、従来例で用いた CVD 装置と異なる。すなわち、この実施例で用いる CVD 装置は、上記一点鎖線で囲んだ部分を、図 1 に示した装置に置き換えたものである。な

お、図 7 の一点鎖線部分につながっている Ar ガス供給ラインは、この実施例では遮断されている。そして、図 7 の一点鎖線で囲まれた  $Pb$  系原料供給部分を除いた  $Ti$  系原料供給部分および  $Zr$  系原料供給部分については、この実施例においても、従来例と同様に動作させる。したがって、  $Ti$  系原料の供給および  $Zr$  系原料の供給については、ここでは説明を省略して、図 1 に示した  $Pb$  系原料の供給系に関して重点的にこの実施例の強誘電体薄膜の製造方法を説明する。

【0033】この実施例は、まず、低分子有機化合物溶液としての THF (テトラヒドロフラン) 1 g に  $Pb(DPM)_2$  0.1 g を溶かした溶液を、液体容器 1 に入れる。

【0034】次に、この液体容器 1 を、 He ガスで約 0.5 Kg/cm<sup>2</sup> に加圧しながら上記溶液を液体マスフローコントローラー 2 を介して、ベーパライザー 3 に導入する。ベーパライザー 3 を恒温槽内に配置して、ベーパライザー 3 の温度が、  $90 \sim 100$  °C の温度範囲になるようにした。

【0035】このように、この実施例では、  $Pb(DPM)_2$  を THF (テトラヒドロフラン) に溶かすことによって、  $Pb(DPM)_2$  単独の場合に比べ、  $20 \sim 30$  °C 低い温度で、  $Pb(DPM)_2$  が気化され、  $Pb$  系原料ガスが発生する。  $Pb(DPM)_2$  を従来よりも低温で気化させることができるので、  $Pb$  原料が分解することを抑制できる。

【0036】上記  $Pb(DPM)_2$  を溶かした溶液のベーパライザー 3 への供給量を、マスフローコントローラー 2 によって、 0.005 g/ 分の供給量に制御した。このように制御しているので、上記溶液が含む  $Pb$  系原料の供給安定性を向上できる。

【0037】上記ベーパライザー 3 のみでは、バブリング形式に比べて  $Pb$  系原料ガスのトータルガス流量が低いので、ベーパライザー 3 からのトータルガス流量を増加させるための加速ライン 5 が設置されている。この加速ラインは、 Ar ガスをマスフローコントローラーを介して上記ベーパライザー 3 に供給する。これにより、ベーパライザー 3 から発生する  $Pb$  系原料ガスのトータルガス流量を 200 sccm にすることができた。このとき、反応室への  $Pb$  の供給量は、約 0.2 g/ 時になり、

従来方法とほぼ同等の  $Pb$  の供給量を得ることができた。これにより、反応室 6 7 内に配置した半導体基板に、  $PZT$  膜を  $24 \text{ \AA}/\text{分}$  の膜厚成長速度で成長させることができた。この成長速度は、従来方法とほぼ同等である。

【0038】図 2 に、上記  $PZT$  膜の成長を開始してからの経過時間と、各時間での  $PZT$  膜の  $Pb$  含有率を示す。図 2 と図 9 とを比較すれば明らかのように、従来例では、経過時間 40 時間ににおいては、開始時に比べて  $Pb$  含有率が 20 パーセント以上低下しているのに対して、上記実施例では、経過時間 40 時間ににおいて  $Pb$  含

有率の低下がほとんどない。従って、上記実施例によれば、従来例に比べて、均質な組成のPTZ膜を形成することができる。

【0039】従って、この実施例によれば、PTZ膜のPb/(Zr+Ti)組成比を、図5に示す0.9~1.1の範囲に精密に制御することができ、図4に示すPt/PTZ/Pt構造におけるキャパシターの残留分極を比較的大きくすることができる。したがって、上記PTZ膜を含む強誘電体キャパシタの図6に示す残留分極電荷を、従来に比べて大きくすることができる。

【0040】したがって、上記実施例によれば、残留分極電荷が大きな強誘電体キャパシタを作製することができ、不揮発性メモリの不揮発性の向上を図ることができる。

【発明の効果】以上の説明より明らかのように、この発明の強誘電体薄膜の製造方法は、固体原料であるジビバロイルメタナート鉛[Pb(DPM)<sub>2</sub>]を、酸素、窒素を含む低分子有機化合物溶液に溶かし、上記ジビバロイルメタナート鉛[Pb(DPM)<sub>2</sub>]を溶かした上記低分子有機化合物を気化させて、原料ガスを発生させ、上記原料ガスを反応容器に導入して、Pb, Zr, Tiを含む3成分系複合ペロブスカイト酸化物で構成された強誘電体薄膜であるPTZ薄膜を形成する。

【0041】したがって、この発明によれば、Pb系原料として固体材料を用いて、Pb系の原料ガスを安定に供給することができ、PTZ膜中におけるPb, Ti, Zrの組成比を安定に制御でき、安定な電気特性を得ることができる。したがって、上記PTZ膜の残留分極の増大を図ることができ、不揮発性メモリの性能向上を図るこ

とができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の強誘電体薄膜の製造方法の実施例に使用するCVD装置の要部を示す図である。

【図2】 上記実施例によるPTZ膜の成膜時間と、Pb含有率との関係を示す図である。

【図3】 図3(A)はジビバロイルメタナート鉛[Pb(DPM)<sub>2</sub>]の化学式を示す図であり、図3(B)は本発明で用いる低分子有機化合物とその沸点の一覧を示す図である。

【図4】 強誘電体薄膜PTZを含むキャパシタの断面図である。

【図5】 残留分極電荷のPb/(Zr+Ti)組成依存性を表す特性図である。

【図6】 強誘電体薄膜PTZを含むキャパシタの分極ヒステリシス特性図である。

【図7】 従来の強誘電体薄膜の製造方法で用いるMOCVD装置の概略構成を示す図である。

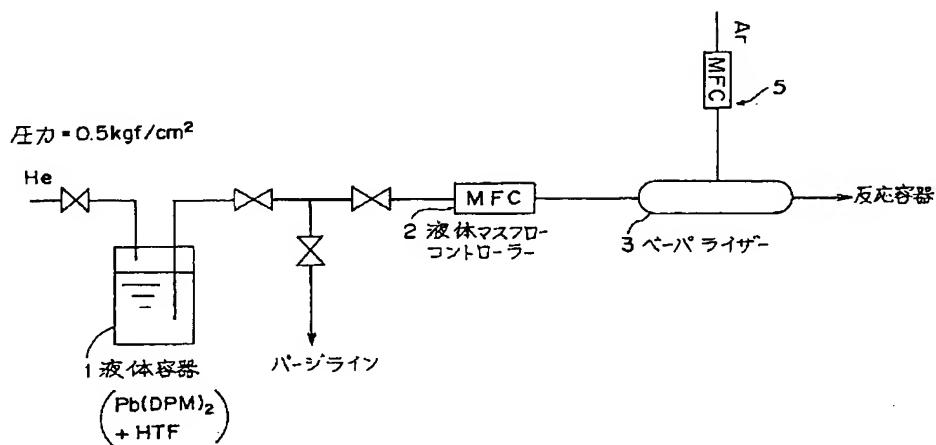
【図8】 上記MOCVD装置の原料供給容器を示す図である。

【図9】 従来例によるPTZ膜の成膜時間とPb含有率との関係を示す図である。

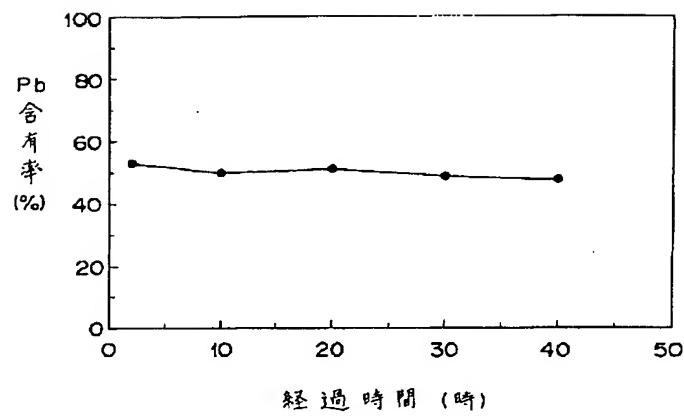
【符号の説明】

1…液体容器、2…液体マスフローコントローラ、3…ベーパライザー、5…加速ライン、61…ニードルバルブ、62…恒温槽、65…バイパスライン、66…ガス混合器、67…反応室、68…真空ポンプ、69…除害槽、70…ベントライン。

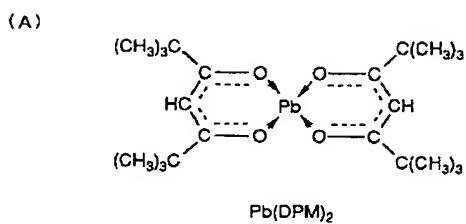
【図1】



【図2】



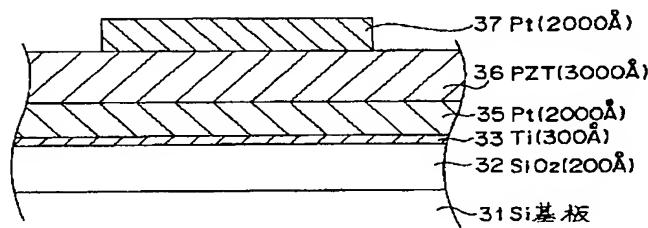
【図3】



(B)

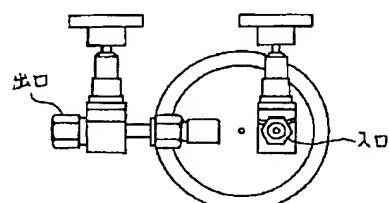
化合物名	化学式	沸点 (°C)
アセトアルデヒド	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	64.3
アセトン	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	56.3
エタノール	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46.07
テトラヒドロビラン	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	88
テトラヒドロフラン	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	66
ピリジン	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	115.50
メタノール	$\text{CH}_3\text{OH}$	64.65

【図4】

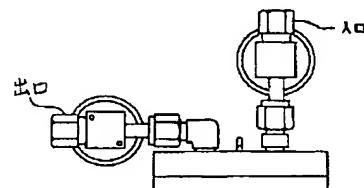


【図8】

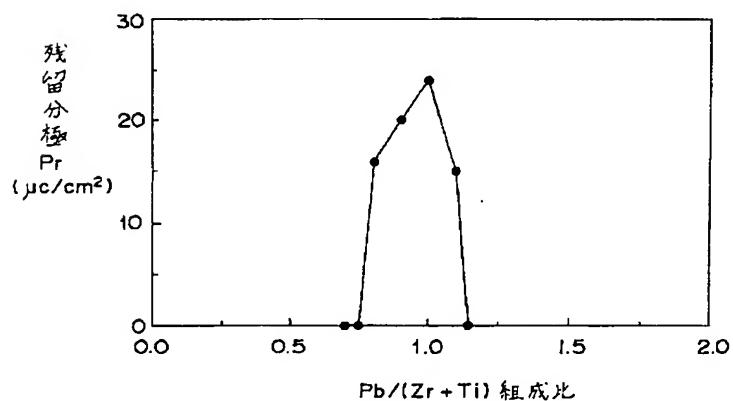
(A)



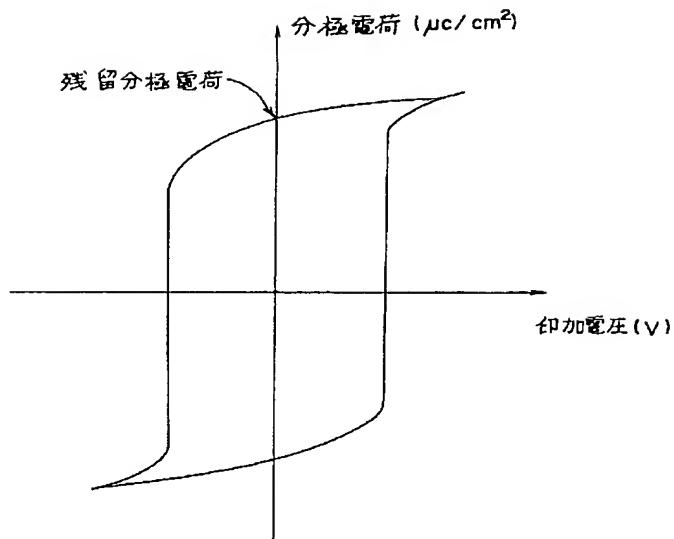
(B)



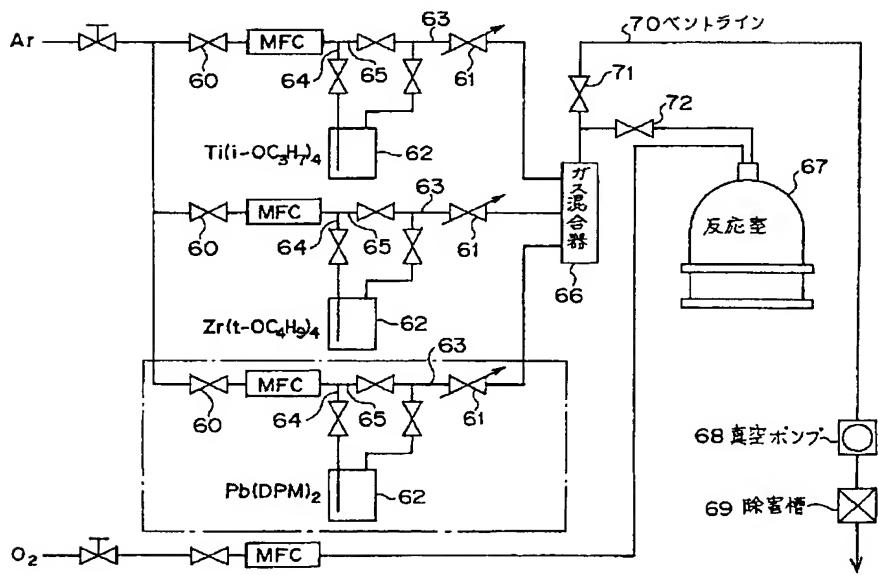
【図5】



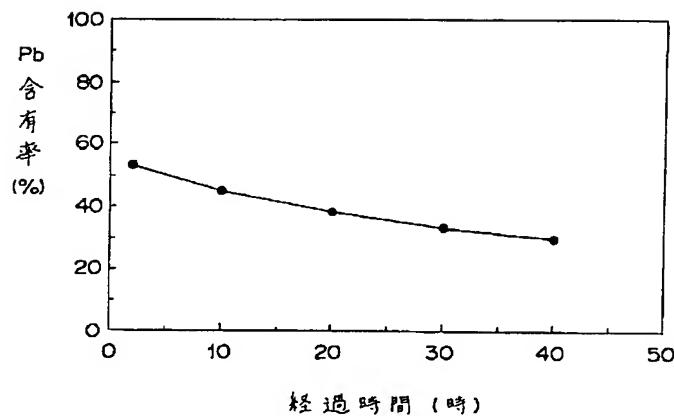
【図6】



【図7】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 G 4/33

4/10

4/12

H 0 1 L 41/24

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

4 1 8

9274-4M

H 0 1 L 41/22

A